

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-223509
(43)Date of publication of application : 05.09.1990

(51) Int. Cl. A61K 7/11
C08L 33/14
C08L 33/24

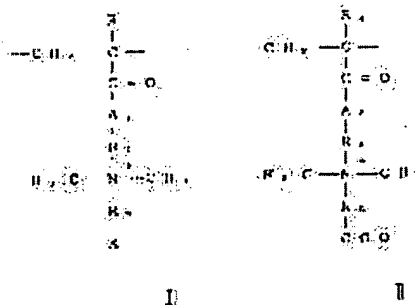
(21) Application number : 01-044334 (71) Applicant : GOOU KAGAKU KOGYO KK
(22) Date of filing : 26.02.1989 (72) Inventor : YAMAMOTO KOJI
MORI KIYOHARU

(54) RESIN COMPOSITION FOR HAIR DRESSING AND AEROSOL FOAM TYPE SOAP-FREE COMPOSITION USING SAME COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject water-soluble composition excellent in smoothness, and having setting effect by blending a polymer having a cationized repeating unit and an amphoteric repeating unit in a specified ratio with a water-soluble anionic polymer in a proper weight ratio.

CONSTITUTION: An objective water-soluble resin composition for hair dressing prepared by blending a cationic/amphoteric polymer composed of 5-60mol% cationized repeating unit of formula I and 95-40mol% amphoteric repeating unit of formula II [R1 and R4 are H and CH₃; R2, R5 and R6 are 1-4C alkylene; R3 is H, 1-4C alkyl, -CH₂CH₂OH, CH₂H(OH)OCH₃, CH₂C(OH)HCH₂, etc.; A1 and A2 are O or NH; X is Br, Cl, I, CH₃SO₄, etc.] with a water-soluble anionic polymer in (1:2)-(1:10) weight ratio. Using the resultant composition, an aerosol foam type soap-free composition is produced. The produced soap-free composition is free from stickiness and flaking and excellent in smoothness, setting properties and feeling.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for

application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-223509

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

厅内整理番号

④公開 平成2年(1990)9月5日

A	61	K	7/11
C	08	L	33/14
			33/24

$$\begin{array}{ccc} L & J & D \\ L & J & V \end{array}$$

8314-4 C
7921-4 J
7921-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 12 頁)

④発明の名称 整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾールフォーム形ソープフ
リー組成物

②特 題 平1-44334

②出 願 平 1 (1989) 2 月 26 日

②発 明 者 山 本 浩 司 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社
内進和寮

⑦②発 明 者 森 清 春 京都府久世郡久御山町佐山東代 4-24

⑦出願人 互応化学工業株式会社 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

⑦④代理人 弁理士 安藤 惇逸

明細書

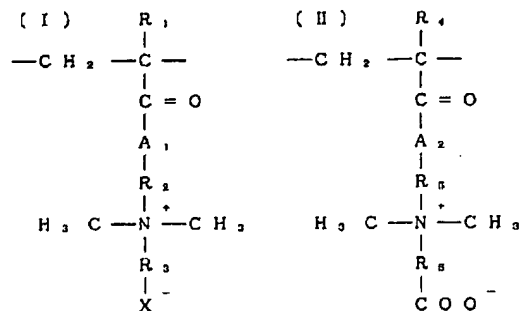
1. 発明の名称

整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾール
フォーム形ソープフリー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記的一般式〔Ⅰ〕で示されるカチオン化された繰り返し単位 5～60 モル%及び下記的一般式〔Ⅱ〕で示される両性化された繰り返し単位 95～40 モル%からなるカチオン/両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとを重量比 1:2～1:10 で混合してなり、且つ水溶性であることを特徴とする整髪用樹脂組成物。

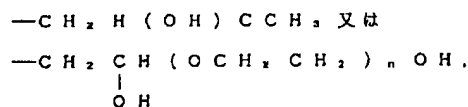
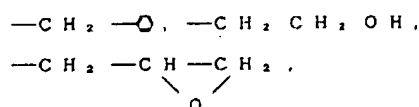
(以下本頁余白)



(式中、 R_1, R_2 は H 又は CH_3 .)

R_2, R_5, R_6 は $CH_2 \sim C_4H_9$ のアルキレン基,

R_1 は H , CH_3 , $\sim C_4H_9$ のアルキル基,



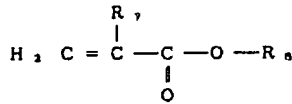
(但し、 $n = 1 \sim 9$ の整数)

A_1, A_2 は O 又は NH .

XはBr, Cl, I, CH₃SO₄,
C₂H₅SO₄, CH₃COO又は
C₂H₅COOである。)

(2) 水溶性アニオン性ポリマーが、下記の組成

(a) 一般式



で示される単量体 5～40重量%

(式中、R₇はH又はCH₃、R₈はC₄H₉～C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(b) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸
からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体
6～35重量%

(c) その他のビニル単量体

25～89重量%

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポリマーである、請求項1記載の整髪用樹脂組成物。

3

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポリマーである、請求項1記載の整髪用樹脂組成物。

(4) 請求項1、2又は3記載の整髪用樹脂組成物を含むエアゾールフォーム形ソープフリー組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾールフォーム形ソープフリー組成物に関する。

(従来の技術)

整髪用樹脂として、従来、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系の樹脂及びそれらの樹脂の混合物が用いられている。

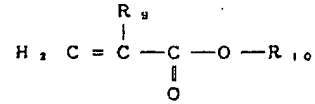
ノニオン系樹脂としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等が知られている。前者は、その形成フィルムが吸湿前には硬く、吸湿すると急に柔軟になると共にブロッキン

(3) 水溶性アニオン性ポリマーが、下記の組成

(d) ダイアセトンアクリルアミド

5～88重量%

(e) 一般式

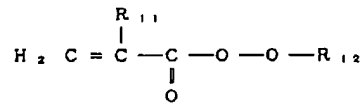


で示される単量体 5～40重量%

(式中、R₉はH又はCH₃、R₁₀はC₄H₉～C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(f) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸
からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体
6～35重量%

(g) 一般式



で示される単量体 1～84重量%

(式中、R₁₁はH又はCH₃、R₁₂はC₄H₉～C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

4

グ現象を起す等の欠点があり、また後者は、湿度の影響が前者より著しい。

アニオン系樹脂としては(メタ)アクリル酸等をイオン性基とする共重合樹脂が知られ、湿度の影響をあまり受けないものと湿度の影響を受け易いものとがある。これらは、毛髪に対する親和性が弱く、整髪効果を増すために形成フィルムを硬くする必要があるのでフレーキング現象を起し易く、平滑性に欠ける等の欠点がある。

カチオン系樹脂としてはカチオン化セルロース、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体カチオン化物、ポリジメチルアリルアンモニウムクロライド等が知られている。これらは、毛髪に対する親和性が前二者より大きく、帯電防止性も有しているが、湿度の影響を受け易く、洗髪時のシャンプー(アニオン系)による析出固化を生じる等の欠点がある。

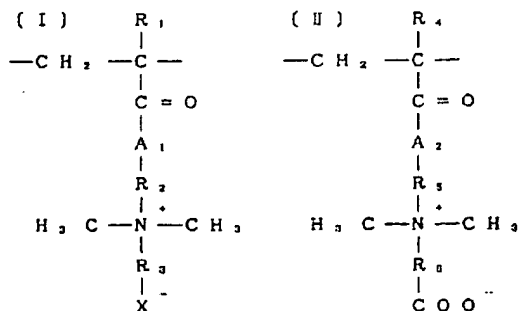
両性イオン系樹脂としてはオクチルアクリルアミド/ブチルアミノエチルメタクリレート/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共

重合物、ジアルキルアミノエチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／その他ノニオン性単体共重合物のモノクロル酢酸両性化物等が知られている。これらは、毛髪に対する親和性が大きく、ゴミ、ホコリ等の付着や毛髪の絡み合い等の問題がノニオン系樹脂やアニオン系樹脂に比べて少なく、吸湿性はノニオン系樹脂やカチオン系樹脂より小さいが、高湿度下でのセット力が不十分である等の欠点がある。

上記樹脂の混合物系については、各樹脂をその欠点がある程度補填されるように組合せることが可能であるが、他方で各樹脂の長所を後退させる問題が生じる。アニオン系樹脂とカチオン系樹脂の混合物は、相反するイオン性のために不溶化することが多く、カチオン系樹脂の吸湿性が大きいために高湿度下でのセット力が低下し、また毛髪に対する親和性も低下する等の欠点がある。また、アニオン系樹脂と両性系樹脂の混合物は、相溶性においては問題ないが、各樹脂の長所が後退するのみならず、欠点も補填されないのが現状で

7

からなるカチオン／両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとを重量比1:2～1:10で混合してなり、且つ水溶性であることを特徴とする。



(式中、 R_1, R_4 はH又は CH_3 、 R_2, R_5, R_6 は $CH_2 \sim C_4H_9$ のアルキレン基、 R_3 はH、 $CH_3 \sim C_4H_9$ のアルキル基、

$-CH_2-O-$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、

$-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH-CH_2}}$ 、

$-CH_2H(OH)CCH_3$ 又は

ある。

また、エアゾールフォーム形組成物については、前記整髪用樹脂に種々の界面活性剤及び(又は)ノニオン性セルロース等の起泡剤を配合してフォームを形成させており、整髪用樹脂の性能を低下させている。上記の場合、特に高湿度下においては、界面活性剤等の起泡剤の吸湿によりセット力が低下し、粘着性を増す等の問題がある。

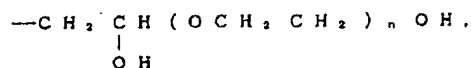
(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、粘着及びフレーキングがなく、平滑性に優れ、高温・高湿度下において優れたセット力を発揮し、しかもその感触を損なわない整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾールフォーム形ソープフリー組成物を提供することにある。

(課題を解決するための技術手段及びその作用)

本発明に係る整髪用樹脂組成物は、下記の一般式[I]で示されるカチオン化された繰り返し単位5～60モル%及び下記の一般式[II]で示される両性化された繰り返し単位95～40モル%

8



(但し、 $n=1 \sim 9$ の整数)

A_1, A_2 はO又はNH、

XはBr、Cl、I、 CH_3SO_3 、

$C_2H_5SO_3$ 、 CH_3COO 又は

$ClCH_2COO$ である。)

上記のカチオン／両性ポリマーは、各繰り返し単位に対応する単量体を重合した後にカチオン化及び両性化を行なう方法、各単量体をカチオン化及び両性化した後に重合を行なう方法、カチオン化後の単量体と未変性の単量体を共重合した後に両性化を行なう方法、又は両性化後の単量体と未変性の単量体を共重合した後にカチオン化を行なう方法等により得ることができる。

一般式[I]及び[II]で示される各繰り返し単位に対応する変性(カチオン化及び両性化)前の単量体として、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)ア

9

-67-

10

クリルアミド等を単独又は併用で使用する事ができる。

本発明において、一般式〔I〕の繰り返し単位が5モル%未満のときは、カチオン/両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとの結合が弱くなり、水溶性アニオン性ポリマーの欠点である平滑性不良が改善されず、フレーキング現象の低減が不十分で、エアゾールフォーム形ソープフリー組成物が得られない。また、その繰り返し単位が60モル%を超えると、カチオン/両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとの混合安定性が不良となり、それらの混合物である樹脂組成物の水溶性も不良となり、洗髪性に問題を生じるようになる。

カチオン化剤としては、例えば塩酸、臭酸、酢酸、クロル酢酸等の酸があり、四級カチオン化剤としては、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、メチルヨード、エチルクロライド、エチルブロマイド、プロピルクロライド、プロピルブロマイド、エチレンクロルヒドリン、エチレンブ

ロムヒドリン、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、プロピレンクロルヒドリン、プロピレンブロムヒドリン、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、ポリエチレングリコールモノエボキシド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等がある。

両性化剤としては、例えばモノクロル酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸カリウム、モノクロルプロピオン酸リチウム、モノクロルプロピオン酸ナトリウム、モノクロルプロピオン酸カリウム、モノクロル酢酸とアンモニア、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール、モルホリン等の中和物等がある。

上記のカチオン化剤及び両性化剤は、各単量体に対して化学量論的に、即ち等モル使用される。

一般式〔I〕及び〔II〕で示される各繰り返し単位に対応する単量体は、親水性溶媒中で共重合させればよい。親水性溶媒として、水又は水に可

1 1

溶の1種又は2種以上の炭素数1~4の脂肪族アルコール、若しくはそれらの混合物が適当である。なお、変性後の単量体の溶解性により、溶媒組成の選択を要するときもある。共重合は、通常の溶液重合法、例えば単量体を前記溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に加熱攪拌する方法により、重合条件を適宜選択して行なえばよい。重合開始剤として、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

単量体は、全量を重合当初から存在させた状態で、若しくは単量体の種類及び(又は)量に関して分割添加することにより重合を行なう。親水性溶媒は、生成重合体溶液の濃度が30~70重量%程度となるような量を使用することが好ましい。重合体の平均分子量は、1万~50万であることが好ましい。

酸を使用するカチオン化反応は、単量体又はポリマーの親水性溶媒溶液中に攪拌しながら窒素気流下に酸の溶液滴下を行ない、60~90℃にて

1 3

1 2

0.5~2時間加熱することにより行なう。四級カチオン化反応は、単量体又はポリマーの親水性溶媒溶液中に攪拌しながら窒素気流下に四級化剤のガス体注入又は溶液滴下を行ない、70~95℃にて2~10時間加熱することにより行なうことができる。

両性化反応は、比較的沸点の高い両性化剤を使用するものであり、上記四級カチオン化反応と同様に、単量体又はポリマーの親水性溶媒溶液中に攪拌しながら窒素気流下に両性化剤の水溶液、親水性溶媒溶液又は懸濁液の滴下を行ない、70~95℃にて2~10時間加熱することにより行なう。なお、両性化剤がナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩の場合は、脂肪族アルコール中、両性化反応の進行によって無機塩が析出するので、それを遠心分離、濾過、その他の固-液分離手段によって除去し、使用に供する。一方、両性化剤がアミン塩やアンモニウム塩の場合は、両性化反応の進行によっても有機塩は析出しないので、均一溶液としてそのまま使用に供す

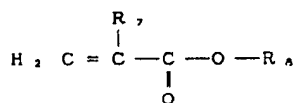
1 4

ることができる。

上記のようにして得られたポリマーは、親水性溶媒の溶液のまま、又はその溶媒を除去すると共に水と置換して使用することができる。このカチオン／両性ポリマーは、水溶性アニオン性ポリマーと重量比1:2～1:10で混合し、整髪用樹脂組成物とする。カチオン／両性ポリマーの配合量が重量比1:2を越えると、アニオン性ポリマー及び樹脂組成物の形成フィルムが粘着を生じ、毛髪に付与したときに高湿度下でのセット力が低下し、一方、その配合量が重量比1:10に達しないと、前記形成フィルムが硬く、毛髪に付与したときに平滑性、感触が不良となり、フレーキングを生じるようになる。

水溶性アニオン性ポリマーとして、下記の組成

(a) 一般式



で示される単量体 5～40重量%

15

アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等を単独又は併用で使用することができる。

また、単量体(b)の配合量が6重量%未満のとき、アニオン性ポリマーは水に難溶となり、その配合量が35重量%を越えると、前記形成フィルムは吸湿性が大となり、粘着性を増す。単量体(b)として、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸を単独又は併用で使用することができる。

さらに、単量体(c)は、必要に応じて前記形成フィルムに適度な硬度、柔軟性、水溶性等を与える。単量体(c)として、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等を単独又は併用で使用する事ができる。

また、別の水溶性アニオン性ポリマーとして、

(式中、R₇はH又はCH₃、R₈はC₄H₉～C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(b) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体 6～35重量%

(c) その他のビニル単量体

25～89重量%

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポリマーを使用することができる。

上記において、単量体(a)の配合量が5重量%未満のとき、アニオン性ポリマーとハロゲン化炭化水素、石油液化ガス等との相互溶解性が不十分となり、アニオン性ポリマー及び樹脂組成物の形成フィルムの柔軟性が不足し、フレーキングを生じる。一方、その配合量が40重量%を越えると、アニオン性ポリマーは水に難溶となり、形成フィルムは粘着性を増す。単量体(a)として、例えば2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)

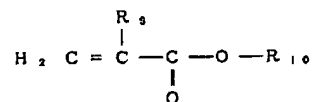
16

下記の組成

(d) ダイアセトンアクリルアミド

5～88重量%

(e) 一般式

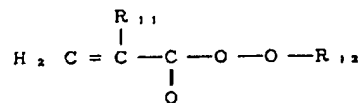


で示される単量体 5～40重量%

(式中、R₉はH又はCH₃、R₁₀はC₄H₉～C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(f) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体 6～35重量%

(g) 一般式



で示される単量体 1～84重量%

(式中、R₁₁はH又はCH₃、R₁₂はCH₃～C₈H₇のアルキル基である。)

17

18

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポリマーを使用することができる。

上記単量体(d)は、それ自体水溶性であるが、単独重合すると水に不溶で吸湿性の重合体となる独特の性質を有している。単量体(d)の配合量が5重量%未満のとき、アニオン性ポリマーの親水性が不足し、毛髪に対する親和性がなくなり、毛髪への溶液の拡がりや浸透性が乏しくなる。一方、その配合量が88重量%を超えると、アニオン性ポリマー及び樹脂組成物の形成フィルムが脆くなり、洗髪性を向上させるための成分である単量体(f)や形成フィルムの硬さや噴射剤との相溶性を保つ成分である単量体(e)との兼ね合いの上でも好ましくない。

単量体(e)の配合量が5重量%未満のとき、前記形成フィルムの柔軟性が不足し、フレーキング発生の原因となる。一方、その配合量が40重量%を超えると、アニオン性ポリマーが水に難溶となると共に洗髪が困難となり、前記形成フィルム

19

ル形又はノンガス形のセット剤として有用であることは、特公昭44-31238号公報及び特公昭50-6538号公報に開示されている。上記のポリマーは、例えば炭素数1~4の脂肪族アルコールを溶媒として使用し、例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物を重合開始剤として使用し、溶媒の沸点又はそれに近い温度で、攪拌下、重合を行ない、重合後のポリマー溶液を水溶性にするために水溶性有機塩基性物質で中和することにより得られる。

さらに、別の水溶性アニオン性ポリマーとして、ビニルメチルエーテルと無水マレイン酸共重合体のブチルアルコール及び(又は)イソプロピルアルコールエステル化物に水溶性有機塩基性物質を加えてなるポリマーを使用することができる。このポリマーは、例えば、市販の「GANTREZ-ES」(米国、GAF社製)に水溶性有機塩基性物質を加えて得ることができる。

既述のカチオン/両性ポリマー及び水溶性アニ

オン性ポリマーは、各単独では良好なエアゾールフォームを形成することができないが、これらを配合してなる本発明に係る樹脂組成物は、界面活性剤を併用することなしに、良好なエアゾールフォームを形成することができる。

例えば、上記の樹脂組成物を固形分0.5~10重量%となるように水に溶解し、得られた樹脂水溶液80~95重量%と噴射剤20~5重量%とを樹脂コーティングされたアルミニウム缶に加圧封入することにより、エアゾールフォームとすることができる。噴射剤として、例えばフロンガス、液化石油ガス(LPG)、固形炭酸ガス等が単独又は併用で用いられる。なお、添加剤として、高級脂肪酸の高級アルコールエステル、グリセリン、ポリエチレングリコール等の可塑剤や香料、艶出し剤、着色剤、毛髪栄養剤等が必要に応じて適宜使用される。

また、例えば、上記の樹脂組成物を水及び(又は)水溶性溶剤に溶解すると共に整髪料用の添加剤を加えることにより、ヘアーローション、ヘ

アークリーム、ヘアジェル、ヘアスプレー、ヘ

20

アークリーム、ヘアジェル、ヘアスプレー、ヘ

アークリーム、ヘアジェル、ヘアスプレー、ヘ

アークリーム、ヘアジェル、ヘアスプレー、ヘ

アークリーム、ヘアーミスト（ノンガスエアゾール）等の整髪料の一成分として使用することができる。

なお、上記の（メタ）アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートはアクリレート又はメタクリレートを意味し、（メタ）アクリルアミドはアクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

（実施例 1～12）

以下、本発明を、実施例に基き、比較例と対比して説明する。なお、以下に記載する「%」及び「部」は何れも重量単位である。

表 1 には、実施例 1～12 及び比較例 1～12 に使用したカチオン／両性ポリマー（但し、カチオン化及び両性化の一方が行なわれていないものを一部含む）の組成（単量体組成）をカチオン化剤及び両性化剤の組成、重合体の平均分子量及び各繰り返し単位とのモル比と共に示す。表中、「CA-1～4」で示すポリマーは、請求項 1 の限定範囲内にあるものであり、「CA-11～14」で示す

2 3

エチルアルコール 50 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.6 部を加え、窒素気流下、80℃で遠流加熱し、4 時間重合を行なう。

（カチオン／両性ポリマーのカチオン化方法）

上記重合反応に続いて、カチオン化剤のエチルアルコール溶液を滴下ロートより滴下する。カチオン化剤が酸の場合は、上記滴下後、窒素気流下、70～80℃にて 1 時間加熱する。四級カチオン化剤を使用する場合は、四級カチオン化剤のガス体を注入し、又はそのエチルアルコール溶液を滴下ロートにて滴下し、窒素気流下、70～80℃にて 6 時間加熱し、四級化反応を行なう。

（カチオン／両性ポリマーの両性化方法）

上記カチオン化後、両性化反応を行なう。モノクロル酢酸ナトリウム又はモノクロル酢酸カリウムの 30% エチルアルコール懸濁液を両性化剤として滴下ロートより滴下し、窒素気流下、70～80℃にて 6 時間加熱し、両性化反応を行なう。

（カチオン／両性ポリマーの精製方法）

上記両性化方法により得られたポリマー溶液は

2 5

リマーは請求項 1 の限定範囲外にあるものである。

また、表 2 及び表 3 には、実施例 1～10 及び比較例 1～10 に使用した水溶性アニオン性ポリマーの組成（単量体組成）を水溶性有機塩基性物質の組成と共に示す。表中、「AN-1～4」で示すポリマーは、請求項 2 又は 3 の限定範囲内にあるものであり、「AN-11～14」で示すポリマーは請求項 2 及び 3 の限定範囲外にあるものである。なお、実施例 11～12 及び比較例 11～12 では、別の水溶性アニオン性ポリマーである「GANTREZ-ES」を使用した。

各実施例及び比較例に使用したカチオン／両性ポリマーの製造方法（重合、カチオン化、両性化及び精製方法）と水溶性アニオン性ポリマーの製造方法（重合及び調製方法）は次の通りである。

（カチオン／両性ポリマーの重合方法）

遠流冷却器、温度計、滴下ロート、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、各繰り返し単位に対応する単量体 100 部、

2 4

無機塩が析出すると共に粘稠懸濁液となっており、これをエチルアルコールで希釈後、加圧濾過機にて析出物を濾別し、固形分 30% となるようにエチルアルコールで希釈し、調製する。

（水溶性アニオン性ポリマーの重合及び調製方法）

カチオン／両性ポリマーの上記重合に使用したものと同様の四つ口フラスコに、各単量体の混合物 100 部、エチルアルコール 50 部、過酸化ベンゾイル 1.0 部を加え、窒素気流下、80℃で遠流加熱し、4 時間重合を行なう。次に、滴下ロートにて水溶性有機塩基性物質のエチルアルコール溶液を滴下し、攪拌を行ない、固形分 40% となるようにエチルアルコールを追加する。

なお、別の水溶性アニオン性ポリマーである「GANTREZ-ES」は、市販の「GANTREZ-ES-425」（固形分 50%）を下記のようにアミノメチルプロパノールにて 30% 中和し、調製した。

GANTREZ-ES-425（固形分 50%）

100 g

表2 水溶性アニオン性ポリマーの組成

品名	鳥糞体の組成						有機塩基性物質	
	鳥糞体(a)	鳥糞体(b)	単体体(c)			-		
AN-1	2-エチルメタクリルアクリレート	14.0	アクリル酸	9.0	エチルメタクリレート	70.0	アミノメチルグルタミン	12.0
AN-11	2-エチルメタクリルアクリレート	45.0	メタクリル酸	1.0	ステレン	6.0	アミノメチルグルタミン	12.0
			アクリル酸	9.0	ステレン	39.0		
AN-2	ラウリルアクリレート	5.0	メタクリル酸	1.0	ステレン	6.0	セロキリン	22.0
			アクリル酸	16.0	n-ブチルアクリレート	55.0		
AN-12	ラウリルメタクリレート	15.0	メタクリル酸	4.0	エチルメタクリレート	5.0	セロキリン	46.0
			アクリル酸	32.0	n-ブチルアクリレート	35.0		
	ラウリルメタクリレート	15.0	メタクリル酸	8.0	エチルメタクリレート	5.0		

表3 水性アニオン性ポリマーの組成

品名	単晶体の組成						有機基特性物質
	異量体 (d)	異量体 (e)	加量体 (f)	異量体 (g)			
AM-3	ダイアセトアン トリルアマイド	20.0 リレート	15.0 メタクリル酸	4.0 エチルアクリ レート	35.0 メチルメタクリ レート	35.0 エチルアクリ レート	アミメチルア ロバシオール
AM-13	ダイアセトアン トリルアマイド	20.0 リレート	15.0 メタクリル酸	1.5 イタコン酸	31.0 エチルアクリ レート	31.0 エチルアクリ レート	アミメチルア ロバシオール
AM-4	ダイアセトアン トリルアマイド	25.0 リレート	30.0 メタクリル酸	0.5 イタコン酸	30.0 エチルアクリ レート	30.0 エチルアクリ レート	トリインプロ パミン
AM-14	ダイアセトアン トリルアマイド	25.0 リレート	44.0 メタクリル酸	2.0 イタコン酸	15.0 エチルアクリ レート	15.0 エチルアクリ レート	トリインプロ パミン

表1 カチオン/両性ポリマーの組成

品 名	各機器送り単位に 対する組成	カチオン化剤	両性化剤	平均分子 量	送り送り単位 のモル%
	【I】及び【II】			(万)	【I】／【II】
Ca-1	ジメチルアクリレート 171.0	エチルプロマイド 5.4 (0.05)	モノクロル酢酸カリ ウム 128.0 (0.95)	12	5/95
Ca-11	ジメチルアクリレート 171.0	-	モノクロル酢酸カリ ウム 132.0 (1.0)	12	0/100
Ca-3	ジメチルアクリレート 156.0	エチレンプロピレ ン 75.0 (0.6)	モノクロル酢酸カリ ウム 53.0 (0.4)	14	60/40
Ca-12	ジメチルアクリレート 155.0	エチレンプロピレ ン 125.0 (1.0)	-	14	100/0
Ca-2	ジメチルアクリレート 157.0	酢酸 30.0 (0.5)	モノクロル酢酸カリ ウム 86.0 (0.5)	17	50/50
Ca-13	ジメチルアクリレート 157.0	酢酸 42.0 (0.7)	モノクロル酢酸カリ ウム 39.6 (0.3)	12	70/30
Ca-4	ジメチルアクリレート 158.2	3.5%塩酸 10.4 (0.1)	モノクロル酢酸カリ ウム 118.6 (0.9)	14	10/90
Ca-14	ジメチルアクリレート 155.2	3.5%塩酸 9.1 (0.03)	モノクロル酢酸カリ ウム 128.0 (0.97)	14	3/97

〈組成値の単位：上段の数値はグラム、下段（ ）の数値はモル数）

次に、上記処方によって得られた各カチオン／両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとを種々の組合せと配合比で混合し、実施例 1～12 及び比較例 1～12 に係る各整髪用樹脂組成物を製造する。

上記の樹脂組成物について、エアゾールフォームを下記の処方で調製し、下記の試験及び評価方法によって各性能を評価した結果を表 4 に示す。

(エアゾールフォームの組成)

樹脂組成物(固形分)	4	部
塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	部
香料	0.05	部
LP G	7	部
フレオン-12	1	部
精製水	残部	
合計	100	部

(試験及び評価方法)

(1) セット力(カールリテンション)

市販品シャンプーで洗髪後、市販品リンスで処

理し、風乾した長さ 22 cm、重さ約 2 g の毛髪に、エアゾールフォームのうずら卵程度の量を塗布し、泡を指でならした後、直径 1.2 cm のカーラーに巻き、55～60℃にて 30 分間乾燥し、デシケータ中で冷却してから螺旋状にほどいて、垂直に立てたガラス板(0.5 cm ごとに目盛を付けたもの)に取り付け、30℃、90% RH に調湿した恒温・恒湿乾燥器中に放置し、10 時間経過後における試験片の先端の位置を記録し、下記の式に基いてカールリテンションを測定した。

$$\text{カールリテンション}(\%) = \frac{L - L_0}{L - L_0} \times 100$$

L : 試験片を伸ばしたときの長さ(L = 22 cm)

L₀ : 恒温・恒湿乾燥器に入れる前における試験片の先端の位置

L₁ : 恒温・恒湿乾燥器中に放置し、10 時間経過後における試験片の先端の位置

(2) フレーキング

3 1

セット力評価の場合と同様に作成した毛髪を櫛でといたときに脱落した樹脂の量を下記のように評価した。

○ : 脱落殆どなし、△ : 脱落少、× : 脱落大

(3) 平滑性

フレーキング評価のときの櫛通りの難易度を下記のように評価した。

○ : 櫛通り容易、△ : 櫛通りやや難、× : 櫛通り難

(4) フィルム性状(洗浄性及びブロッキング)

ガラス板にエアゾールフォームの噴射剤添加前の溶液を一定量取り、同程度の面積になるようにガラス棒等で溶液を拡げる。そのガラス板を 20℃、60% RH の雰囲気中に昼夜放置し、その後、60℃にて 1 時間乾燥する。

洗浄性については、前記ガラス板を 40℃の 0.5% 市販シャンプー含有水溶液に浸漬し、フィルムの溶解状態を下記のように評価した。

○ : 1 時間以内に溶解、△ : 一時間後、少量残存、× : 一時間後、多量残存

3 3

3 2

ブロッキング(粘着性)については、前記ガラス板を 30℃、90% RH に調湿した恒温・恒湿乾燥器中に昼夜放置後、指触にて下記のように評価した。

○ : 粘着なし、△ : 少し粘着あり、× : 粘着大

(5) 泡質

エアゾールフォームのうずら卵程度の量をガラス板上に噴射し、指で泡を押し、泡の弾力を下記のように評価した。

○ : 弾力性あり、△ : 弾力性にやや欠ける、× : 弾力性なし

(6) 起泡性

エアゾールフォームのうずら卵程度の量を濾紙上に噴射し、泡状態の持続性を観察し、下記のように評価した。

○ : 30 秒以上、殆ど変化なし、△ : 10～30 秒で縮小傾向あり、× : 噴射と同時に消泡

(7) 感触

フレーキング評価の場合と同様に作成した毛髪に手で触れたときの感触を下記のように評価し

3 4

た。

○：柔軟で手触りがよい、△：ごわつき感又はべたつき感がややある、×：ごわつき感又はべたつき感大

(以下本頁余白)

表4 エアゾールフォームの性能評価

種 類	樹脂組成物の組成 (固形分重量比)				セ ツ リ ン グ (%)	フ レ ー キ ン グ	平 滑 性	洗 浄 性	ブ ロ ー キ ン グ	泡 質	起 泡 性	感 触
	カチオン／両 性ポリマー	／	水性性アニオ ン性ポリマー									
実施例 1	CA-1	1	AN-1	10	90	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	CA-1	1	AN-1	12	89	△	△	○	○	△	△	○
実施例 2	CA-2	1	AN-2	2	80	○	○	○	○	○	○	○
比較例 2	CA-2	1	AN-2	1	66	○	△	○	△	○	○	△
実施例 3	CA-1	1	AN-3	5	88	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	CA-11	1	AN-3	5	68	○	○	○	△	×	×	△
実施例 4	CA-2	1	AN-4	5	88	○	○	○	○	○	○	○
比較例 4	CA-12	1	AN-4	5	74	○	○	×	○	○	○	△
実施例 5	CA-3	1	AN-2	5	85	○	○	○	○	○	○	○
比較例 5	CA-13	1	AN-2	5	65	○	○	×	○	○	○	△
実施例 6	CA-4	1	AN-4	5	88	○	○	○	○	○	○	○
比較例 6	CA-14	1	AN-4	5	73	○	○	○	△	△	△	○
実施例 7	CA-3	1	AN-1	2	87	○	○	○	○	○	○	○
比較例 7	CA-3	1	AN-11	7	50	○	×	○	×	○	○	×
実施例 8	CA-4	1	AN-2	7	88	○	○	○	○	○	○	○
比較例 8	CA-4	1	AN-12	7	80	○	○	○	×	○	○	△
実施例 9	CA-2	1	AN-3	7	91	○	○	○	○	○	○	○
比較例 9	CA-2	1	AN-13	7	90	○	○	×	○	△	△	×
実施例 10	CA-1	1	AN-4	7	90	○	○	○	○	○	○	○
比較例 10	CA-1	1	AN-14	7	84	○	△	△	×	○	○	△
実施例 11	CA-3	1	GANTREZ	10	80	○	○	○	○	○	○	○
比較例 11	CA-3	1	GANTREZ	12	82	△	△	○	○	△	△	△
実施例 12	CA-4	1	GANTREZ	2	78	○	○	○	○	○	○	○
比較例 12	CA-4	1	GANTREZ	1	61	○	△	○	△	○	○	△

3 5

(発明の効果)

以上のように、本発明に係る整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾールフォーム形ソープフリー組成物は、粘着及びフレーキングがなく、平滑性に優れ、高温・高湿度下において優れたセツト力を発揮し、しかもその感触を損なわない整髪効果を奏することができる。

以上

特許出願人 互応化学工業株式会社
代理人 弁理士 安藤 博 逸

3 7

3 6

手 続 補 正 書 (自発)

平成01年06月02日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成01年特許願 第044334号

2. 発明の名称

整髪用樹脂組成物及びそれを用いたエアゾールフォーム形ソープフリー組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

名 称 互応化学工業株式会社

代表取締役 三 上 正 勝

4. 代 理 人 〒 803

住 所 京都府京都市北区小山西玄以町 5 番地

氏 名 弁理士 (8012) 安藤 博 逸

TEL (075) 491-0746

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

7. 補正の内容 別紙の通り

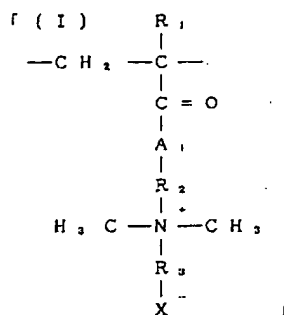
方 式 査 査



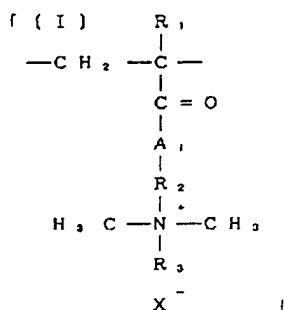
補正の内容(別紙)

(1) 特許請求の範囲を別紙のように補正する。

(2) 明細書第9頁第4～11行の



を、



2

(別紙)

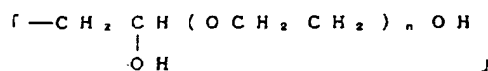
補正された特許請求の範囲

(1) 下記的一般式〔I〕で示されるカチオン化された繰り返し単位5～60モル%及び下記的一般式〔II〕で示される両性化された繰り返し単位95～40モル%からなるカチオン／両性ポリマーと水溶性アニオン性ポリマーとを重量比1:2～1:10で混合してなり、且つ水溶性であることを特徴とする整髪用樹脂組成物。

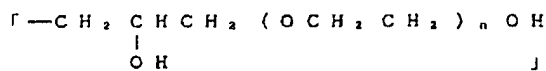
(以下本頁余白)

と補正する。

(3) 明細書第10頁第1～2行の

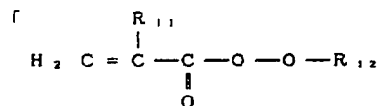


を、

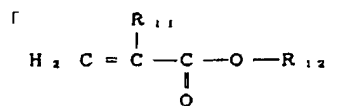


と補正する。

(4) 明細書第18頁第15～17行の

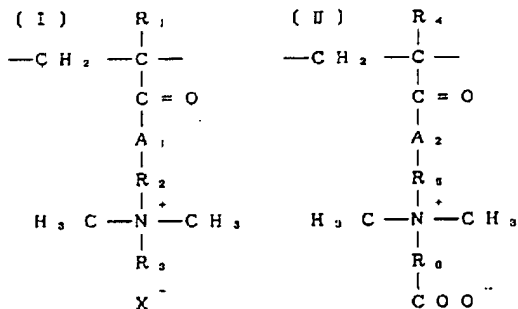


を、



と補正する。

3



(式中、 R_1, R_4 はH又は CH_3 、

$\text{R}_2, \text{R}_5, \text{R}_6$ は $\text{CH}_2 \sim \text{C}_4\text{H}_9$ のアルキレン基、

R_3 はH、 $\text{CH}_3 \sim \text{C}_4\text{H}_9$ のアルキル基、

$-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、
 $\quad \quad \quad \text{O}$

$-\text{CH}_2\text{H}(\text{OH})\text{CCH}_3$ 又は

$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad \text{OH}$

(但し、 $n = 1 \sim 9$ の整数)

A_1, A_2 はO又はNH。

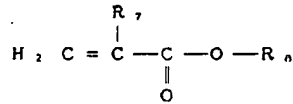
4

5

XはBr, Cl, I, CH₃SO₂,
C₂H₅SO₂, CH₃COO又は
C₂H₅COOである。)

(2) 水溶性アニオン性ポリマーが、下記の組成

(a) 一般式



で示される単量体 5～40重量%

(式中、R₇はH又はCH₃, R₈はC₂H₅～
C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(b) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸
からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量
体 6～35重量%

(c) その他のビニル単量体

25～89重量%

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶
液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポ
リマーである、請求項1記載の整髪用樹脂組成
物。

6

よりなる単量体混合物を水溶性溶媒中において溶
液重合し、水溶性有機塩基性物質を加えてなるポ
リマーである、請求項1記載の整髪用樹脂組成
物。

(4) 請求項1、2又は3記載の整髪用樹脂組成
物を含むエアゾールフォーム形ソープフリー組成
物。

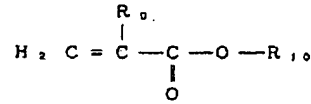
以上

(3) 水溶性アニオン性ポリマーが、下記の組成

(d) ダイアセトンアクリルアミド

5～88重量%

(e) 一般式



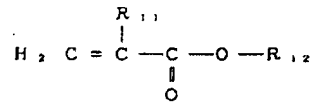
で示される単量体

5～40重量%

(式中、R₉はH又はCH₃, R₁₀はC₄H₉～
C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

(f) アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸
からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量
体 6～35重量%

(g) 一般式



で示される単量体

1～84重量%

(式中、R₁₁はH又はCH₃, R₁₂はCH₃～
C₁₈H₃₇のアルキル基である。)

7